

固体酸・塩基触媒の最近の話題

田 部 浩 三

北海道大学理学部化学教室 〒060 札幌市北区北10西8

(1983年1月24日 受理)

Current Topics on Solid Acid and Base Catalysts

Kozo TANABE

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,
Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060

(Received January 24, 1983)

For the last several years, solid super acids and bases have been synthesized. Among these, $\text{SbF}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{+SO}_4^{2-}$, $\text{ZrO}_2\text{+SO}_4^{2-}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+SO}_4^{2-}$, ZSM zeolite, supported heteropoly acids, or MgO+Na are being used as efficient catalysts for such processes as isomerization, dehydration, esterification, and acylation. Some of these materials were proven to be useful as catalysts in replacing such environmentally undesirable materials as concentrated sulfuric acid and aluminum chloride. The surface structures of the acidic and basic sites, as well as the catalytic activity and selectivity, are described.

Acid-base bifunctional catalysis is another recent topic. Properly pretreated ZrO_2 and MgO , which possess both acidic and basic properties, have been found to exhibit a pronounced catalytic action for hydrogenation and alkylation, suggesting their potential use as catalysts for industrially important reactions. The surface nature of these bifunctional catalysts is discussed.

1. 緒 言

固体酸触媒の研究は過去20数年間に、固体塩基触媒の研究は最近の10年間に著しく進歩した。その中で最近の数年間の興味ある話題は、固体の超強酸と超強塩基の合成であり、それらの表面科学と触媒作用である。また酸性も塩基性も共に強くはないが両性質を有するいくつかの金属酸化物が表面の酸点と塩基点の協力により顕著な触媒作用を発揮することである。これは酸塩基両機能触媒作用と呼ばれる。「以柔克剛」または「柔よく剛を制す」という諺があるが、後者の両機能触媒作用はその諺の例である。

勿論固体酸・塩基の最近の話題は上記以外に多々あるが、既に他に何回か紹介したので¹⁾、ここでは主として超強酸性、超強塩基性及び酸塩基両機能を有する固体の顕著な触媒作用を示し、その作用が表面科学的にどの程度解明されているかを述べる。

2. 固体の超強酸

現在知られている固体の超強酸の種類を Table 1 に示す。1a群、4群及び8群の一部は超強酸性が指示薬法で確かめられており、それらの表面酸強度は H_0 (Hammett の酸度関数) $= -14 \sim -16$ で、100% 硫酸の酸強度の100倍ないし10000倍である²⁾。それらの中で ZrO_2 に少量の SO_4^{2-} を添加したものが最も強い酸強度を有する³⁾。その他のものは酸触媒反応に対する活性が非常に高いことから超強酸とみなされているものである。1a群の触媒はブタン、ペンタンなどの飽和炭化水素を室温で容易に骨格異性化してイソブタン、イソペンタンなどを生成する強力な触媒作用を示す(室温では100%硫酸でも骨格異性化を起さない)⁴⁾。1a群の超強酸性発現の機構を $\text{SbF}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ について下記に示す^{4,5)}。

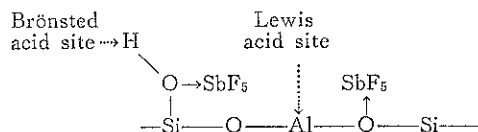


Table 1 Solid Super Acids

Group	Acid	Support
1 a	SbF ₅	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ , TiO ₂ -ZrO ₂
1 b	SbF ₅	Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO ₂ -WO ₃ , HF-Al ₂ O ₃
2	SbF ₅ , TaF ₅	Al ₂ O ₃ , MoO ₃ , ThO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -WB
3	SbF ₅ , BF ₃	graphite, Pt-graphite
4	BF ₃ , AlCl ₃ , AlBr ₃	ion exchange resin, sulfate, chloride
5	SbF ₅ -HF SbF ₅ -FSO ₃ H	metal (Pt, Al), alloy (Pt-Au, Ni-Mo, Al-Mg), polyethylene, SbF ₃ , AlF ₃ , porous substance (SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , kaolin, active carbon, graphite)
6	SbF ₅ -CF ₃ SO ₃ H	F-Al ₂ O ₃ , AlPO ₄ , charcoal
7	Nafion	
8	TiO ₂ +SO ₄ ²⁻ , ZrO ₂ +SO ₄ ²⁻ , Fe ₂ O ₃ +SO ₄ ²⁻	
9	ZSM, heteropoly acid/C	

すなわち SbF₅ が SiO₂-Al₂O₃ の表面酸素または表面水酸基の酸素に吸着し, Sb の電子吸引作用による誘起効果で Al カチオンの Lewis 酸強度または H⁺ の Brönsted 酸強度が強められることによると考えられている。吸着ピリジンの IR スペクトルによれば Lewis 酸量と Brönsted 酸量の割合は SbF₅ の吸着温度により変化する⁵⁾。

上記のハロゲンを含有する触媒を使用する場合, 反応

Table 2 Replacement of H₂SO₄, AlCl₃, etc. by Solid Acids

Reactions	Catalysts
Hydrolysis of ester	Nafion, ZSM
Esterification	Nafion, TiO ₂ +SO ₄ ²⁻ , ZrO ₂ +SO ₄ ²⁻ Heteropoly acids/C
Triphenylphosphine	ZSM
Acylation	ZrO ₂ +SO ₄ ²⁻ FeSO ₄ (800°C)

装置の腐蝕, 触媒の廃棄に伴う公害が問題となるので, ハロゲンを含まない固体超強酸としての TiO₂+SO₄²⁻, ZrO₂+SO₄²⁻, Fe₂O₃+SO₄²⁻, ZSM ゼオライト, Nafion, 活性炭担持ヘテロポリ酸が今後重要となるであろう。実際にこれらの超強酸は濃硫酸や塩化アルミニウムの代りにある程度触媒として使い得ることが示されている (Table 2)。AlCl₃ を触媒とする場合, 反応物と当モルの触媒が消費されるという欠点もあるので, AlCl₃ の代りに使える固体酸触媒の開発は化学工業上きわめて重要である。

Fe₂O₃ に 2 wt% の SO₄²⁻ (硫酸でよい) を添加したものの, または 2 wt% の SO₄²⁻ を不純物として含む Fe₂O₃ は, Table 3 に見られるように, 単純な Fe₂O₃ にくらべて 2-ブタノールの脱水反応に対して約 1000 倍の触媒活性を示す⁶⁾。この SO₄²⁻ 効果はシクロプロパンの異性化に対しても顕著である。この SO₄²⁻ 効果は, Fig. 1 に示すように Fe₂O₃ と反応した SO₄²⁻ の S=O の誘起効果により Fe³⁺ イオンが Lewis 酸性を強めるためと考えられる⁷⁾。Fe₂O₃+SO₄²⁻ の IR スペクトル

Table 3 Catalytic Activities of Fe₂O₃ Prepared by Different Methods

Fe ₂ O ₃ catalysts	Starting materials	Precipitating reagents	SO ₄ ²⁻ content wt%	Rate (10 ⁻⁵ mol min ⁻¹ g ⁻¹)		
				2-Butanol dehydration at 200°C	Cyclopropane isomerization at 200°C	1-Butene isomerization at 100°C
A	Nitrate	Ammonia	0	0.018	0	12.3
B	Nitrate	Urea	0	0.074	0	5.56
C	Alum	Ammonia	0	0.011	0	12.6
D	Alum	Urea	2	21.5	81.5 ^{a)}	101
E	Nitrate	Ammonia	2	4.04	44.2 ^{a)}	90.3
+(NH ₄) ₂ SO ₄						

a) Reaction temperature: 100°C.

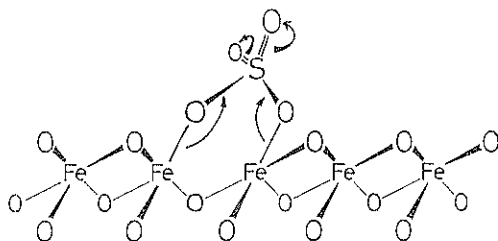


Fig. 1 Model structure of super acidity generation on surface of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-}$.

Table 4 IR Bands of S=O

Catalyst	Asymmetric S=O (cm^{-1})
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_4^{2-}$	1375~1380
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1100~1235
Organic sulfur compounds	1350~1440

の S=O の吸収帯は Table 4 に見られるように、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の S=O の吸収帯より 100 cm^{-1} 以上高波数側にあり、有機硫黄化合物の S=O の吸収帯の波数に近い。よって S=O の二重結合性が強くなり大きな誘起効果を示すようになる。

TiO_2 に SO_4^{2-} を添加したものは、Fig. 2 に示すようにテレフタル酸のエステル化に高活性である⁹⁾。これも IR スペクトルの研究から Fig. 1 に示したモデルと同様の機構で超強酸性が発現するためと思われる。また ZrO_2 に SO_4^{2-} を添加したものはアシル化反応に有効である⁹⁾。アシル化にヘテロポリ酸や SO_4^{2-} を含む Fe_2O_3 が触媒作用を示すという報告があるが、アシル化で生成する HCl が触媒と反応して MoCl_3 や FeCl_3 を生成し、それらが液体均一相で Lewis 酸として働いていることがわかった¹⁰⁾。よってクロリドによるアシル化に固体酸が触媒活性を示した最初の例は $\text{ZrO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ である。

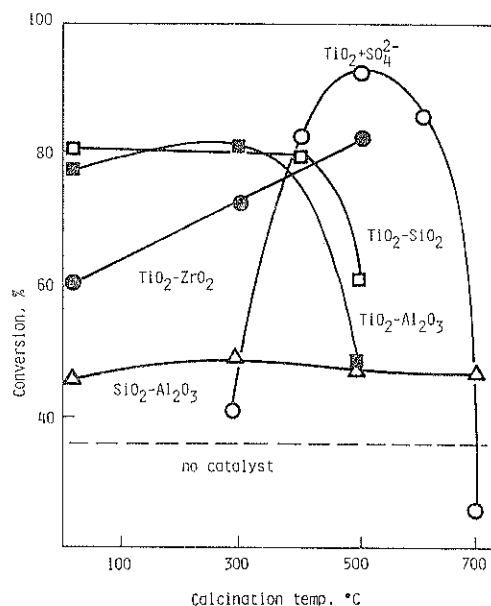


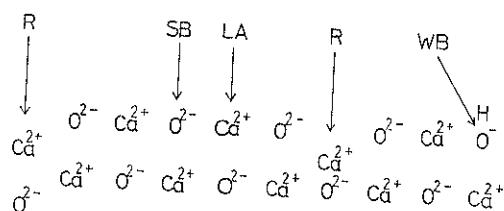
Fig. 2 Esterification of terephthalic acid with ethylene glycol over solid acid catalysts. Reaction temperature: 200°C , Reaction time: 90 min.

ZSM ゼオライトはメタノールからガソリンを生成する触媒として注目されたが、アシル化には不活性である。しかしベンゼンと三塩化リンからトリフェニルホスフィンを合成する反応に著しい活性を示す¹¹⁾。これは AlCl_3 の代りに固体酸が触媒として働いた最初の例であり意義深いものである。逆にトリフェニルホスフィンの合成に全く不活性な $\text{ZrO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ はアシル化に活性である。他の多くの超強酸はいずれの反応にも不活性なので、ZSM と $\text{ZrO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$ はそれぞれの反応にユニークな触媒である。ここに触媒作用は単に酸点の強さだけによるのではなく、表面の他の因子（塩基点の強度、酸点と塩基点との立体配置など）にも大きな影響を受けることが示唆されるが、今後の興味ある課題である。

Table 5 Esterification by Supported Heteropoly Acids ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: 5 wt %)
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$, 150°C

Support	AcOH conv. %	Selectivity, mol %		
		AcOEt	Et ₂ O	C ₂ ' + C ₄ '
SiO_2 (Fuji-Davison ID)	90.1	91	9	0
C (Mitsui SLF)	48.0	100	0	0
C (Kurare GC)	98.2	94	6	0
Al_2O_3 (ALO-1)	9.0	89	3	8
TiO_2 (TIO-1)	97.0	74	26	trace
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SAL-2)	24.3	99	trace	1

Solid base	Starting materials	Pretreatment temp. °C	Highest basic strength, H-
MgO	Mg (OH) ₂	600	18.4
MgO	4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O	600	18.4
CaO	Ca(OH) ₂	600	18.4
Al ₂ O ₃ -NaOH	(impregnated)	550	18.4
CaO	CaCO ₃	900	26.5
SrO	Sr(OH) ₂	850	26.5
MgO-NaOH	(impregnated)	550	26.5
MgO-Na	(vaporized Na)	650	35
Al ₂ O ₃ -Na	(vaporized Na)	550	35



担持ヘテロポリ酸は水の存在で失活せず良好な固体酸として機能する。担体としてはシリカや活性炭などの中性ないし弱酸性のものが好適で、塩基性担体は好ましくない。特に活性炭に担持したヘテロポリ酸は、液状の水やアルコールで抽出してもほとんど溶出せず、液相固定層プロセスへの適用も期待できる¹²⁾。Table 5 は各種担持ヘテロポリ酸によるエステル化反応の結果である¹³⁾。

現在知られている固体の超強塩基を **Table 6** に示す。これらは α -ピネンから β -ピネンへの二重結合の異性化などに非常に高い活性と選択性を示す¹⁴⁾。アルカリ土類酸化物の超強塩基点は、種々の酸性物質の吸着状態の IR スペクトルの研究によれば、**Fig. 3** に見られるように表面 O^{2-} である¹⁵⁾。この塩基点は通常 CO_2 により毒されているのであまり塩基強度が強くないが、 $600^\circ C$ で排気して CO_2 を追いだすと超強塩基性を示す。還元点はニトロベンゼンの吸着状態の ESR スペクトルの研究から point defect あるいは dislocation の起こった場所であるとされている¹⁵⁾。

$$\begin{array}{ccc} \text{Mg}^{2+} \square \text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-} \text{Mg}^{2+} & \xrightarrow{\text{Na(g)}} & \text{Na} \text{Mg}^{2+} \square \text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-} \text{Mg}^{2+} \\ \text{O}^{2-} \text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-} \square \text{O}^{2-} & & \text{O}^{2-} \text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-} \square \text{O}^{2-} \end{array}$$

4. 固体酸塩基両機能触媒

一般に液相均一系では酸と塩基は中和されるので、強い酸と強い塩基を共存させることができない。しかし固体表面では酸点と塩基点は中和され難いので酸点と塩基点が共存し得る。酸性も塩基性も共に強くないが、両性質が協力して働くときは、単に酸性あるいは塩基性のみが強い触媒より顕著な触媒作用を示す。

次にいくつかの固体酸塩基両機能触媒作用の例を挙げよう。Table 7 に示すように、メチル基の C-H 結合の開裂には強酸である $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ や強塩基である MgO , CaO が活性を示さない条件でも、酸性も塩基性も共に弱い両性質を有する ZrO_2 , ThO_2 はかなりの活性を示す¹⁷⁾。2-ブタノールから1-ブテンを高選択率で生成する ZrO_2 の作用も両機能触媒作用であると考えられる (Table 8)¹⁸⁾。酸性の強い Al_2O_3 を触媒とするとカルボニウムイオン中間体が生成するので熱力学的に安定な2-ブテンが多量生成する。

また 600°C で排気した ZrO_2 は, Fig. 4 に示すよう

$-\text{CH}_3 \longrightarrow$	$-\text{CH}_2^+ + \text{H}^-$	
	$-\text{CH}_2^- + \text{H}^+$	
		H-D exchange
Strong acids ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3)		×
Strong bases (MgO , CaO)		×
Weak acid-base (ZrO_2 , ThO_2)		○

Table 8 Synthesis of α -Olefin from Alcohol
(*sec*-Butanol)

Catalyst	Selectivity for 1-butene
Al_2O_3	27%
ZrO_2	90%

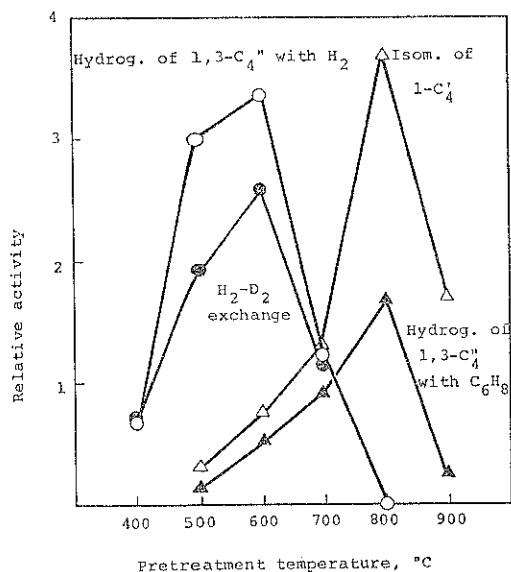


Fig. 4 Catalytic activity of ZrO_2 pretreated at different temperatures. Hydrog.: hydrogenation, 1,3- C_4'' : 1,3-butadiene, Isom.: isomerization, 1- C_4' : 1-butene, C_6H_8 : cyclohexadiene.

に 1,3-ブタジェンの水素による水素化及び H_2 - D_2 交換に活性であるが、800°C で排気した ZrO_2 はそれらの反応には不活性で、1,3-ブタジェンのシクロヘキサジエンによる水素化及び 1-ブテンの異性化に高活性を示す¹⁹⁾。これは表面における Zr^{4+} と O^{2-} の配置と酸塩基性質が僅かに異なることによると考えられる。

MgO を 1100°C という高温で処理するとオレフィンの水素化に最高活性を示すようになる (Fig. 5)²⁰⁾。ブタジェンの水素化は 0°C でも起こり金属触媒に匹敵する活性を示し、Table 9 に見られるように選択性は金属触媒と全く異なり、水素はブタジェンの末端の炭素に付加 (1,4 付加) し、シス型の 2-ブテンを高選択率で生成する²¹⁾。これも塩基点と酸点の協力による触媒作用であり、1100°C の高温で処理することにより Mg^{2+} と O^{2-} の配置が水素化反応に適合し、 H_2 は不均一分割して H^+ と H^- となるからであり、500~600°C 処理の強塩基の MgO では上記現象は見られない。

フェノールのメタノールによるアルキル化では、オルト位のみをアルキル化して 2,6-キシレノール (耐熱性樹

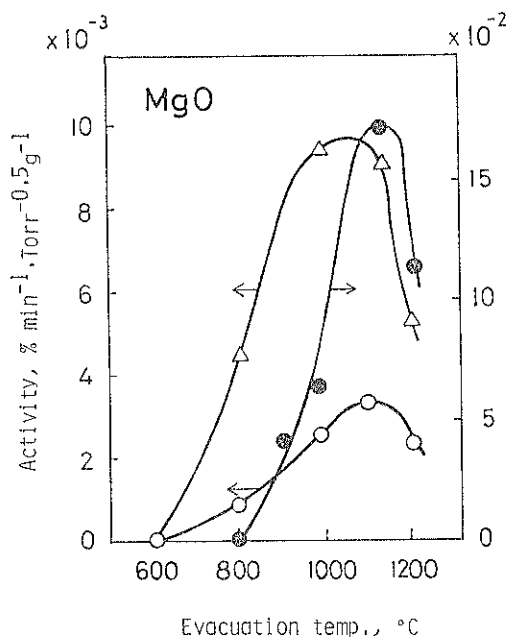


Fig. 5 Variation of Activity of MgO with evacuation temperature. $\bullet$: ethylene, Δ : propylene, $\diamond$: 1-butene.

Table 9 Selectivity for Hydrogenation of 1,3-Butadiene

Catalyst	Molecular identity	Position of D addition	H_2 - D_2 exchange
Metals	no	1,2-	active
ZnO , Cr_2O_3 , Co_3O_4	yes	1,2-, 1,4-	active
MgO (600°C)	no	1,2-, 1,4-	active
MgO (1100°C)	yes	1,4-	inactive

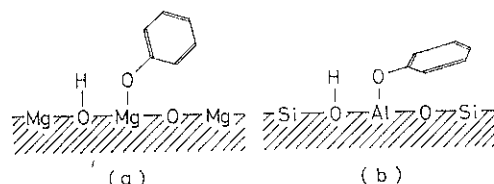


Fig. 6 Adsorbed states of phenol. (a) MgO : no interaction between benzene ring and catalyst surface, (b) interaction between benzene ring and catalyst surface.

脂の原料) を選択的に得ることが望ましいが、 SiO_2 - Al_2O_3 などの強い固体酸では、フェノールのオルト位その他パラ位とメタ位にもアルキル化が起こる。しかし、500~600°C 焼成の MgO を用いるとオルトアルキル化が 90% 以上の選択率で起こる。これは Fig. 6 に見られ

るようにフェノキシドのベンゼン環が触媒表面に近いあるいははなれているかによるもので、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような強酸性の場合は、塩基性のベンゼン環が触媒表面と相互作用し、Fig. 6 (b) のような配置をとりオルトアルキル化の選択率が低くなる²³⁾。

塩基で触媒されることが知られている Cannizzaro 反応も CaO などの固体触媒上では酸点と塩基点の両者の触媒作用を受ける²³⁾。

以上のように酸化物の酸点（主として金属イオン）と塩基点（主として酸素イオン）が共存し、それらが協力して働く場合驚くべき触媒作用が出現するので、酸強度あるいは塩基強度のみにこだわる必要はない。そして ZrO_2 や MgO の場合のように酸点と塩基点の配置と強度が僅か異なるだけで興味ある触媒作用が出現する。残念ながら、この酸塩基点の配置の僅かな差異を定量的に識別するほど未だ表面科学は進歩していない。

5. おわりに

TiO_2 , ZrO_2 あるいは Fe_2O_3 に少量の SO_4^{2-} を添加してつくった固体超強酸、 ZrO_2 や MgO のような酸塩基両機能触媒はいずれも著しい触媒作用を示す。それら触媒の的確な設計のために表面科学の果す役割を期待する。

文 献

- 1) 田部浩三, 山口 力, 服部 英: 化学 **33** (1978) 237; 飯塚時男, 山口 力, 田部浩三: 化学 **34** (1979) 1006; 山口 力, 服部 英, 飯塚時男, 田部浩三: **35** (1980) 839; 田部浩三, 服部 英, 山口 力, 飯塚時男: 化学 **36** (1981) 660; 服部 英, 飯塚時男, 田部浩三: 化学 **37** (1982) 692.
- 2) 田部浩三, 野依良治: 超強酸・超強塩基, 講談社サイエンティフィク (1980).
- 3) M. Hino, K. Arata: J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1980) 851.
- 4) O. Takahashi, T. Yamauchi, T. Sakuhara, H. Hattori, K. Tanabe: Bull. Chem. Soc. Jpn. **53** (1985) 1807.
- 5) H. Hattori, O. Takahashi, M. Takagi, K. Tanabe: J. Catal. **68** (1981) 132.
- 6) K. Tanabe, A. Kayo, T. Yamaguchi: J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1981) 602.
- 7) A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe: to be published in J. Catal.
- 8) K. Tanabe, H. Hattori, Y. Ban'i, A. Mitsutani: Jap. Pat. Appl. No. 55-115570 (1980).
- 9) T. Yamaguchi, K. Akiyama, A. Mitoh, K. Tanabe: to be published.
- 10) T. Yamaguchi, A. Mitoh, K. Tanabe: Chem. Lett. (1982) 1229.
- 11) Mobil Oil Inc.: Jap. Pat. 51-4126 (1976).
- 12) Y. Izumi, K. Hayashi: Chem. Lett. (1981) 663.
- 13) 長谷部, 卜部, 泉: 第 50 回触媒討論会 (A), 3G2 15, 新潟 (1982).
- 14) R. Ohnishi, K. Tanabe: Chem. Lett. (1974) 207.
- 15) K. Tanabe: *Catalyst Science and Technology*, Springer, Chapt. 5 (1981).
- 16) J. Kijenski, S. Malinowski: Bull. Acad. Polonaise Sci. **25** (1977) 501.
- 17) T. Yamaguchi, Y. Nakano, T. Iizuka, K. Tanabe: Chem. Lett. (1976) 677.
- 18) T. Yamaguchi, H. Sasaki, K. Tanabe: Chem. Lett. (1973) 1017.
- 19) Y. Nakano, T. Yamaguchi, K. Tanabe: to be published in J. Catal.
- 20) H. Hattori, Y. Tanaka, Y. Tanabe: Chem. Lett. (1975) 659.
- 21) H. Hattori, Y. Tanaka, K. Tanabe: J. Am. Chem. Soc. **80** (1976) 1723.
- 22) K. Tanabe, T. Nishizaki: Proc. VI th Intern. Congr. Catalysis, 2 (1977) 863.
- 23) K. Tanabe, K. Saito: J. Catal. **35** (1974) 247.